Die Kinetik der Vereinigung von Wasserstoffatomen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelm-Universität

zu Berlin

Von

Friedrich Wilhelm Wicke

aus Berlin-Tempelhof

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1931

Tag der Promotion: 17. Juli 1931

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1931

383

Referenten:
Prof. Dr. M. Bodenstein
Prof. Dr. F. Haber

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Diese Arbeit erschien in „Zeitschrift für physikalische Chemie“,
Bodenstein-Band, Seite 817—830

I. Einleitung.

Die Vereinigung zweier Atome zu einem Molekül ist nach den Überlegungen von Born und Franck[1]) ein trimolekularer Prozess, eine sogenannte Dreierstossreaktion, falls eine Ausstrahlung von Energie während der Vereinigung nicht möglich ist. Die erste experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit einer Dreierstossreaktion ist für die Vereinigung von Bromatomen durch die Arbeiten von Bodenstein, Jung und Jost über Bromwasserstoffbildung durchgeführt worden. Die Vereinigungsreaktion der Bromatome tritt hierbei als Teilreaktion auf, und es konnte ihre Geschwindigkeitskonstante aus dem Vergleich der gemessenen Bromwasserstoffbildung im Licht und im Dunkeln in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen berechnet werden.

Um die Kinetik bei der Vereinigung zweier Atome im einzelnen experimentell zu verfolgen, bietet sich als sehr geeignetes Beispiel die Reaktion:

$$H + H = H_2.$$

Nach Wood und Bonhoeffer[2]) ist es nämlich leicht möglich, hochkonzentrierten, atomaren Wasserstoff (80 % Atome) zu erzeugen und damit zu experimentieren. An atomreichem Wasserstoff ist die Kinetik der Wasserstoffatomvereinigung noch nicht gemessen worden.

[1]) M. Born und J. Franck, Ann. Physik (4) **76**, 225. 1925. Z. Physik **31**, 411. 1925. Vgl. hierzu die älteren Überlegungen von Boltzmann (Gastheorie II, 186. 1898), M. Polanyi (Z. Physik **1**, 337. 1920) und K. F. Herzfeld (Z. Physik **8**, 132. 1922). [2]) Vgl. den zusammenfassenden Bericht von K. F. Bonhoeffer, Ergebn. d. exakt. Naturw. **6**, 220. 1925.

Bei den bisher ausgeführten Arbeiten[1]) reichten entweder die Konzentrationsmessmethoden nicht aus, um die Kinetik genau genug zu ermitteln, oder es wurde mit sehr kleinen Atomkonzentrationen gearbeitet[2]). Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Werte für die Lebensdauer der Wasserstoffatome stimmen grössenordnungsmässig untereinander und mit der Dreierstosstheorie überein.

Wir haben daher Versuche mit einer neuen Konzentrationsmessmethode an atomreichem Wasserstoff ausgeführt mit der Absicht:

1. den trimolekularen Verlauf der Reaktion für verschiedene Drucke und über ein möglichst ausgedehntes Gebiet der Atomkonzentration zu verfolgen,

2. den Wert der Geschwindigkeitskonstanten zu messen,

3. den Dreierstoss mit einem Atom oder einem Molekül als drittem Partner in seiner Wirksamkeit zu vergleichen, falls überhaupt ein Unterschied beobachtet werden kann.

II. Apparatur und Messmethode.

Die Messung der Vereinigungsgeschwindigkeit der Atome, also ihrer Konzentration als Funktion der Reaktionszeit, ist im Prinzip sehr einfach. In einem Entladungsrohr werden Atome erzeugt und in konstantem Strom durch ein Reaktionsrohr abgesaugt. Die Atomkonzentration c wird im stationären Zustand an möglichst vielen Stellen des Reaktionsrohres ermittelt. Man erhält so c als Funktion der Rohrlänge z $c=(c)z$ und daraus bei Kenntnis der gleichfalls gemessenen Strömungsgeschwindigkeit die Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Ausführung der Versuche gestaltet sich in der nachstehend beschriebenen Weise:

a) Apparatur.

Wasserstoff, der einer Bombe B mit Elektrolytwasserstoff entnommen wird, passiert drei Waschflaschen W_1 bis W_3 mit Wasser, in denen er sich mit 2·5 bis 3·5% Wasserdampf belädt, und einen Strömungsmesser *St.* Er wird durch ein Nadelventil V aus V 2 A-Stahl und eine Kapillare K auf Drucke von 0·3 bis 0·7 mm reduziert und tritt in ein 4 m langes Entladungsrohr E von 2·5 cm Durchmesser ein. Von dort wird er durch das horizontal liegende 4 m lange und ebenfalls 2·5 cm weite Rekombinationsrohr R über eine Falle F durch eine Gaedesche vierstufige Stahl-

[1]) Z. Bay und W. Steiner, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 146. 1929. H. M. Smallwood, J. Am. chem. Soc. **51**, 1985. 1929. H. v. Wartenberg und G. Schulze, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 261. 1930. [2]) H. Senftleben und O. Riechemeier, Ann. Physik (5) **6**, 105. 1930. Hawliček, Helv. Physica. Acta **3**, 163. 1930.

pumpe und eine Ölpumpe abgesaugt. Vor der Falle ist eine Hilfselektrode H angesetzt, am Anfang und am Ende des R-Rohres sind Ansätze A_1 und A_2, die zu einem MacLeod führen.

Um die homogene Gasreaktion reproduzierbar messen zu können, ist es bei den kleinen Drucken von grösster Wichtigkeit, Wandwirkung auszuschliessen. Dies wird einmal erreicht durch sorgfältige Reinigung der Apparatur vor dem Versuch. Hierzu wird die Apparatur mit rauchender Salpetersäure, Chromschwefelsäure und destilliertem Wasser gewaschen und das R-Rohr durch eine Entladung mit erhöhtem Wasserdampfzusatz von 10 bis 15% über die Hilfselektrode H reingebrannt. Nach

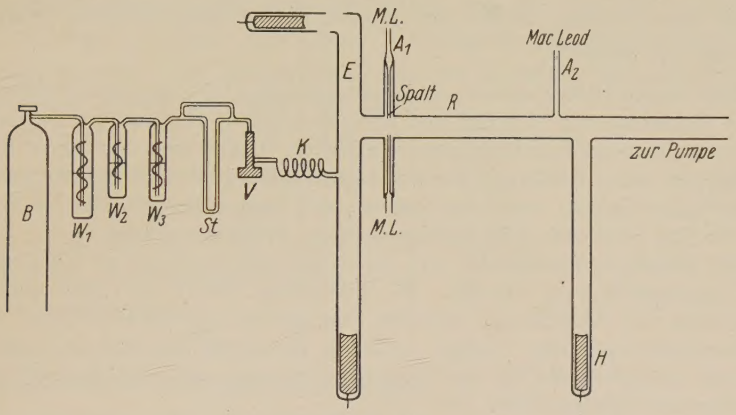

Fig. 1.

dieser Behandlung stellten sich auch bei einer schlechter gewordenen Apparatur stets wieder die alten Messergebnisse ein. Dann wurde die Wand durch den Wasserdampfzusatz von 2·3 bis 3·5% ständig für Rekombinationswirkung vergiftet. Das Entladungsrohr wird mit Wechselstrom von 3000 bis 5000 Volt und mit 60 bis 200 Milliamp. betrieben. Zur Kühlung wird es bei hoher Belastung mit einem starken Luftstrom (Ventilator) angeblasen. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit dem Strömungsmesser und unabhängig davon aus der pro Zeiteinheit durchgesaugten Gasmenge, die in einer Bürette aufgefangen wurde, bestimmt.

b) Die Messmethode und ihre Eichung.

Zur Messung der Atomkonzentration wurde die spektroskopische Methode von Bay und Steiner[1]) benutzt. An den verschiedenen Stellen des R-Rohres wird durch hochfrequente Schwingungen mit Aussenelektroden eine sehr schwache Hilfsentladung erzeugt und durch Spektralaufnahmen und ihre Photometrierung die Intensität von H_α als Funktion der Rohrachsenlänge z bestimmt. Um daraus die Atomkonzentrationen zu erhalten, wird die Methode mit dem Wredeschen

[1]) Z. Bay und W. Steiner, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 149. 1929.

Diffusionsspalt[1]) geeicht. Gegenüber der letzteren Methode, die bereits früher von dem einen von uns[2]) zur Messung der Wasserstoffvereinigung benutzt wurde, besitzt die spektroskopische Methode den Vorteil, dass man ohne Schwierigkeit an jeder Stelle des R-Rohres messen, also beliebig viele Punkte der Vereinigungskurve bestimmen kann, während der feste Einbau der Diffusionsspalte die Zahl der Messungen entlang der Rohrachse begrenzt. Gegenüber den calorimetrischen Methoden, die von SMALLWOOD, WARTENBERG und SCHULZE verwendet werden, hat sie den Vorzug, nicht den Zustand des reagierenden Gemisches merklich zu stören.

Zwei Kupferbänder werden als Aussenelektroden im Abstand von etwa 1·5 cm um die Rohrachse von R gelegt und starr und isoliert miteinander und mit dem Kollimatorrohr eines Spektrographen verbunden. Dieser steht auf einem Spektrographentisch, der auf Schienen läuft, und kann parallel mit dem R-Rohr zusammen mit der Hilfsentladung verschoben werden. Auf diese Weise wird bei der Verschiebung für eine möglichst gleichmässige optische Abbildung gesorgt.

Die Schwingungsentladung wird durch ein Elektronenrohr in MEISSNERscher Rückkopplungsschaltung erzeugt. Die Entladung brennt bei einer konstanten Stromstärke von 20 Milliamp. stabil im Druckgebiet von 0·3 bis 0·7 mm, in dem die Messungen ausgeführt wurden. Zwischen Entladung und Spektrographenspalt stand zur Aufnahme der für die Intensitätsmessungen erforderlichen Eichkurven ein rotierender Stufensektor.

Der Spalt war so angeordnet, dass das Innere einer Elektrode der Hilfsentladung, das durch ein Loch in dem Kupferband zugänglich gemacht war, beobachtet wurde. Bei den Rekombinationsmessungen wurde zunächst für jede Platte an der Stelle höchster Konzentration, also stärkster Intensität von H_α mit dem rotierenden Sektor eine Schwärzungseichkurve photographiert und dann die Entladung verschoben und das R-Rohr entlang H_α aufgenommen (bei konstanter erzeugender Stromstärke und konstantem Druck). Die Platten wurden ausphotometriert[3]) und aus den Photometerdaten in bekannter Weise die Intensität von H_α für die verschiedenen Stellen der Rohrachse z ermittelt (vgl. Tabellen 1 bis 4).

Um nun aus diesen Intensitätswerten von H_α die Atomkonzentrationen zu erhalten, wird am Anfang des R-Rohres ein Diffusionsspalt D eingebaut und daneben das Spektrum der Hilfsentladung photographiert. Dann wird bei dem konstanten Druck von 0·35 mm die Konzentration der Atome durch die Stromstärke der erzeugenden Entladung E variiert. Es wird nun gleichzeitig die Intensität von H_α und die Atomkonzentration mit dem Diffusionsspalt gemessen. Das

[1]) E. WREDE, Z. Physik 54, 53. 1929. [2]) Z. BAY und W. STEINER, Z. physikal. Ch. (B) 2, 146. 1929. [3]) Für die freundliche Überlassung der Photometereinrichtung danken wir Herrn Prof. Dr. GEHRCKE und Herrn Dr. SPILLER herzlich.

Ergebnis der Messung ist in Fig. 2 zusammengestellt. Auf der Abszisse sind die Atomkonzentrationen der in die Hilfsentladung hineingeschickten Atome (in Prozenten), auf der Ordinate die Intensitäten von H_α aufgetragen. Letztere ist für den höchsten Wert der Atomkonzentration von etwa 80 % auf 100 % festgesetzt worden. Wie zu erwarten ist, steigt die Intensität von H_α linear mit der in die Entladung hineingeschickten Atomkonzentration an. Die Kurve schneidet die Ordinate bei ungefähr 23 % Intensität, wir sollten also in molekularem Wasserstoff eine Intensität von H_α von 23 % erwarten, ein Wert, der in vielen, von dieser Eichung unabhängigen Versuchen, bestätigt wurde. Die Genauigkeit unserer Messung ist natürlich bedingt durch die Genauigkeit der Eichmethode. Wie die Fig. 2 zeigt, betragen die maximalen Schwankungen ± 5 % abs. Da die übrigen Messfehler kleiner sind, ist also die Genauigkeit, mit der die Atomkonzentration c bestimmt werden kann,

$$c \pm 5\,\%.$$

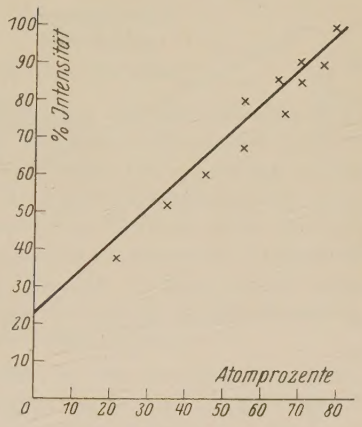

Fig. 2.

Bei den Rekombinationsmessungen im Druckgebiet von 0·35 mm wird an der atomreichsten Stelle gleichzeitig die Anfangskonzentration absolut mit dem Diffusionsspalt gemessen, und die Intensität von H_α bestimmt. Das Intensitätsintervall zwischen dieser Intensität (100) und der Intensität in molekularem Wasserstoff (23) ist für die Umrechnung der gefundenen Intensitäten auf Atomkonzentrationsprozente linear proportional gesetzt der Atomkonzentration (vgl. Fig. 4).

Für die Versuche bei 0·5 und 0·7 mm Druck liessen sich die Eichungen leider nicht entsprechend durchführen, da bei diesen hohen Drucken der Diffusionsspalt nicht mehr arbeitet. Versuche, die Absolutmessungen calorimetrisch durchzuführen, sind noch nicht abgeschlossen. Die bisher benutzten Calorimeterformen erwiesen sich als ungeeignet, da sie bei 0·35 mm im Vergleich mit dem Diffusionsspalt viel zu niedrige Konzentrationswerte ergaben. Wir haben daher angenommen, dass auch bei 0·5 und 0·7 mm die Intensität von H_α in der Hilfsentladung linear mit der Atomkonzentration ansteigt. Dies scheint uns um so mehr berechtigt, als hier das Gebiet, über das gemessen wird, einer viel kleineren Konzentrationsänderung entspricht, als bei 0·35 mm, also eine eventuelle Abweichung von der Linearität sich in diesem

kleineren Gebiet wenig bemerkbar machen müsste. Um die Anfangswerte der Konzentration für die höheren Drucke zu bestimmen, haben wir untersucht, wie sich die Intensität von H_α mit dem Druck ändert, wenn man sie bei konstanter Stromstärke von 180 Milliamp. der erzeugenden Entladung und im molekularen Wasserstoff bestimmt. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 enthalten, als Ordinate ist die Intensität aufgetragen und als Abszisse der Druck. Die Intensität bei der höchsten Konzentration ist wieder gleich 100 gesetzt. Man sieht zunächst, dass sich die Intensität von H_α im molekularen Wasserstoff nicht sehr stark und schwächer ändert als in atomaren. Sie fällt von 23 auf 16·5% im Druckgebiet von 0·3 bis 0·7 mm; in atomarem Wasserstoff dagegen geht sie von 100 bis 79 bzw. 58·5%. Diese Änderung ist auf die bei höherem Druck in geringerer Konzentration vorhandenen Menge von Atomen zurückzuführen. Wir setzen, was angenähert sicher richtig ist, auch für die Druckabhängigkeit die Intensität proportional der in die Entladung hinein-

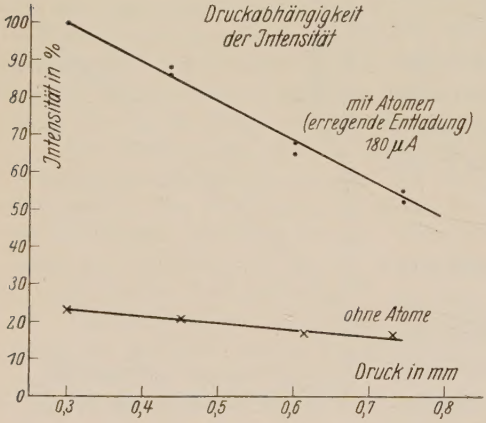

Fig. 3.

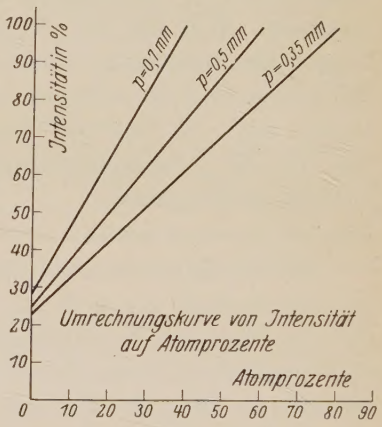

Fig. 4.

geschickten Atomkonzentration. Setzt man aus rechnerischen Gründen die Intensität für die höchste Konzentration bei jeweils einem bestimmten Druck mit 100 an, so sind die Molekülentladungen als der jeweilige Nullwert mit 23, 25 und 28% Intensität für die verschiedenen Drucke festzusetzen. Zwischen 25, 28 und 100% Intensität ist der Verlauf der Konzentrations-Intensitätskurven für $p = 0{\cdot}5$ und 0·7 mm wieder linear, ebenso wie bei 0·35 mm. Die drei Umrechnungskurven von Intensität auf Atomprozente sind in Fig. 4 enthalten.

Es sei noch bemerkt, dass das R-Rohr entlang ein Druckabfall von etwa 10% stattfindet. Nach den angegebenen Druck-Intensitätskurven liegt die dadurch bedingte Änderung unserer Intensität völlig innerhalb der sonstigen Messgenauigkeit.

c) Die Wandwirkung.

Ehe wir die Versuchsergebnisse über die Rekombinationsmessungen angeben und deuten wollen, seien noch einige Versuche über die Wirkung der Wand beschrieben. Zunächst stellten wir fest, dass das Beschmieren der Wand mit öliger Phosphorsäure die Wand offenbar in derselben Weise vergiftete, wie der Wasser-

dampfzusatz. Rekombinationskurven mit öliger Phosphorsäure und Wasserdampfzusatz zeigten den gleichen Verlauf. Dass aber die rekombinierende Wirkung der Wand bei Wasserdampfmangel deutlich in Erscheinung tritt, zeigte sich bei dem Versuch, die Länge des Diffusionsweges der Wasserstoffatome von der Erzeugungsstelle fort bei ruhendem Gas zu verfolgen. Bei ruhendem Gas wird nämlich kein Wasserdampf an die Wände nachgeliefert. Während sofort nach Abstellung der Strömung sich Wasserstoffatome über 1 m von der Erzeugungsstelle fort mit der Hilfsentladung beobachten liessen, waren bereits nach 10 Minuten 36 cm hinter der Entladung keine Atome mehr zu beobachten, obgleich die erzeugende Entladung sich nicht merklich verschlechtert hatte. Dieser Befund scheint zu zeigen, dass das Verschwinden der Atome durch Wandrekombination bedingt ist, die bei Wasserdampfmangel in den Vordergrund tritt. Nach 1 Stunde lässt sich auch eine merkliche Verschlechterung der erzeugenden Entladung in bezug auf die in ihr gebildeten Atomprozente bemerken.

III. Versuchsergebnisse und ihre Deutung.

Die Rekombinationskurven wurden in der in Abschn. IIb beschriebenen Weise aufgenommen. In der Tabelle 1 bis 4 sind die gemessenen Intensitäten und die nach Fig. 4 daraus ermittelten Atomprozente eingetragen. Bei $p = 0{\cdot}7$ mm ist die Entladung sehr regelmässig und die Messungen daher gut reproduzierbar, wir haben daher von vier ähnlichen Messreihen nur eine angegeben. Bei 0·35 mm ist die Entladung bereits an der Grenze der Stabilität und es kommt ein gelegentliches Springen und völliges Herausfallen von Messpunkten vor. Es sind in diesem Gebiet daher zahlreiche Messungen vorgenommen worden. Von diesen geben wir vier Messreihen an für die grösseren und zwei für die kleineren Konzentrationen.

Die gefundenen Werte der Atomkonzentration an den verschiedenen Stellen des Rohres werden nun als Ordinaten in Prozenten eingetragen, als Abszisse der Abstand von der Erzeugungsstelle. Die Ungenauigkeit der Messung wird graphisch ausgeglichen, indem die Konzentrationsabstandskurven möglichst glatt zwischen den Messpunkten hindurch gelegt werden. Für die Zeichnung einer Kurve bei 0·35 mm sind jeweils zwei Messreihen verwendet worden.

Tabelle 1. Versuch 1.

Abstand cm	$p = 0{\cdot}7$ mm, $u_z = 3{\cdot}85$ m/sec^{-1} $E = 175$ Milliamp.	
	% Intensität	c (% H)
30	100·0	40.0
60	80·0	29·0
90	69·0	23·0
120	61·0	19·0
150	55·0	15·0
180	49·0	12·0
200	51·5	13·0
237	51·0	12·5

Tabelle 2. Versuch 2.

Abstand cm	$p = 0{\cdot}55$ mm, $u_z = 4{\cdot}00$ m/sec^{-1} $E = 180$ Milliamp.	
	% Intensität	c (% H)
23	100·0	60·0
50	93·0	55·0
80	83·0	47·5
100	82·0	46·0
120	65·0	33·0
140	59·0	29·0
180	62·0	30·0
210	57·5	28·0
229	56·5	27·0

Tabelle 3. Versuch 3 und 4.

Abstand cm	$p = 0{\cdot}35$ mm, $u_z = 4$ m/sec $E = 60$ Milliamp.		$p = 0{\cdot}35$ mm, $u_z = 4$ m/sec $E = 60$ Milliamp.	
	% Intensität	c (% H)	% Intensität	c (% H)
25	100·0	49·0	100·0	49·0
50	91·0	43·0	89·0	42·0
80	90·0	42·5	90·0	42·5
100	95·0	45·0	89·0	42·0
120	58·0	23·0	69·0	30·0
140	78·0	35·0	78·0	35·0
180	80·0	36·0	45·0	15·0
210	73·0	32·0	63·0	26·0
229	72·0	31·0	73·0	32·0

Tabelle 4. Versuch 5 bis 8.

Abstand cm	$p = 0.35$ mm $u_z = 4$ m/sec^{-1} $E = 175$ Milliamp.		$p = 0{\cdot}35$ mm $u_z = 4$ m/sec^{-1} $E = 175$ Milliamp.		$p = 0{\cdot}36$ mm $u_z = 4$ m/sec^{-1} $E = 175$ Milliamp.		$p = 0{\cdot}35$ mm $u_z = 3{\cdot}75$ m/sec^{-1} $E = 175$ Milliamp.	
	% Intens.	c (% H)	% Intens.	c (% H)	% Intens.	c (% H)	% Intens.	c (% H)
30	—	—	—	—	100·0	77·0	100·0	77·0
35	100·0	80·0	100·0	80·0	—	—	—	—
50	91·0	71·0	93·5	73·5	95·0	72·5	91·0	68·0
80	95·0	75·0	93·0	73·0	99·0	77·0	87·0	65·0
100	99·0	79·0	99·0	78·0	99·0	77·0	96·0	73·0
120	85·0	65·0	90·0	70·0	85·5	63·0	91·0	68·0
140	89·0	68·0	96·0	75·0	77·0	62·0	76·0	56·0
180	82·0	62·0	89·0	69·0	72·5	61·0	53·0	33·0
210	—	—	—	—	77·0	53·0	70·0	48·5
220	72·0	53·0	77·0	62·0	—	—	—	—
229	59·0	39·0	61·0	46·0	—	—	—	—
237	—	—	—	—	68·0	47·0	63·0	42·0

Um nun diese Kurven $c = c(z)$ (Fig. 5 und 6) zu deuten, betrachten wir die verschiedenen Vorgänge bei der Vereinigung der Wasserstoffatome in einem Volumelement $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ des Rohres. Hierzu führen wir die folgenden Bezeichnungen ein.

Gesamtkonzentration in Mol/cm^3: $[H + H_2] = C \cdot p \cdot 5{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$.

Atomkonzentration in Mol/cm^3: $[H] = c \cdot p \cdot 5{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$.

Molekülkonzentration in Mol/cm^3: $[H_2] = (C - c)p \cdot 5{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$.

Diffusionskoeffizient: D.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit in Richtung der Rohrachse z: u_z.

Geschwindigkeitskonstante der Dreierstossreaktion: k.

C, c, $(C-c)$ bedeuten Gesamt-, Atom- und Molekülkonzentration in Prozent, p den Druck in Millimeter.

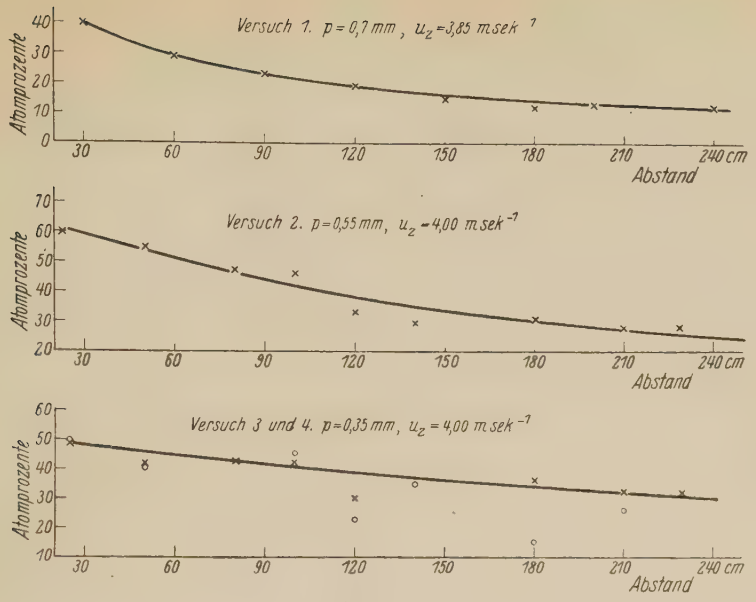

Fig. 5.

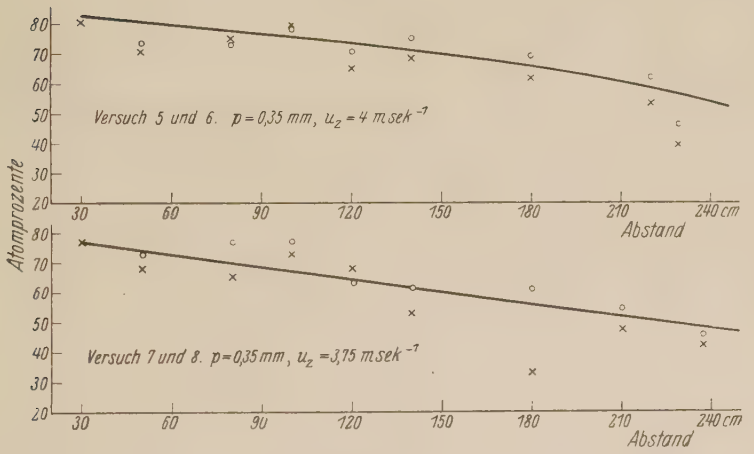

Fig. 6.

Die Änderung der Atomkonzentration mit der Zeit kann durch folgende drei Prozesse vor sich gehen.

1. durch die Rekombination im Dreierstoss,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_z = -k[H]^2[H+H_2],$$

2. durch das Zuströmen von Atomen von der Seite des Entladungsrohres E her

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_z = -u_z \frac{\partial [H]}{\partial z}.$$

3. durch Diffusion von Atomen

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_z = D \operatorname{div} \operatorname{grad} [H].$$

Da die Beobachtungen in stationärem Zustand gemacht sind, ist $\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_z = 0$. Es gilt daher die Differentialgleichung:

$$D \operatorname{div} \operatorname{grad} [H] - u_z \frac{\partial [H]}{\partial z} - k[H]^2[H + H_2] = 0. \tag{1}$$

Diese geht bei Einführung von Zylinderkoordinaten ϱ, φ, z und unter der Annahme der Axialsymmetrie $\left(\frac{\partial [H]}{\partial \varphi} = 0\right)$ über in:

$$D\left\{\frac{\partial^2 [H]}{\partial z^2} + \frac{1}{\varrho}\left(\varrho \frac{\partial [H]}{\partial \varrho}\right)\right\} - u_z \frac{\partial [H]}{\partial z} - k[H]^2[H + H_2] = 0. \tag{2}$$

Um die Gleichung (2) mit den experimentellen Kurven $c = c(z)$ zu vergleichen, müsste man die Gleichung (2) integrieren. Die Integration von (2) ist aber nicht elementar ausführbar. Es wird deshalb die Differentialgleichung (2) direkt benutzt, um die Geschwindigkeitskonstante zu berechnen. Wir ersetzen in ihr die Differentialquotienten durch Differenzenquotienten, die wir aus der empirischen Kurve stückweise bestimmen. Man untersucht zunächst, wie die Kurven auf die Differentialgleichung (2) passen, wenn man die einfachste Annahme macht, dass die Wand wirkungslos, also die Konzentration über den Rohrquerschnitt konstant, $\frac{\partial [H]}{\partial \varrho} = 0$ ist. Dann wird:

$$k = \frac{D \frac{\Delta^2 [H]}{\Delta z^2} - u_z \frac{\Delta [H]}{\Delta z}}{[H]^2 [H + H_2]}.$$

Da die Berücksichtigung des Gliedes $D \frac{\Delta^2 [H]}{\Delta z^2}$ den Wert von k nur um höchstens 10 % ändert, eine Änderung, die also innerhalb der Messfehler liegt, haben wir die in den folgenden Tabellen angeführten Konstanten nach der einfachen Formel:

$$k = -\frac{u_z \frac{\Delta [H]}{\Delta z}}{[H]^2 [H + H_2]} = -\frac{u_z \frac{\Delta c}{\Delta z}}{c^2 C} \frac{1}{(p \cdot 5{\cdot}5 \cdot 10^{-10})^2}$$

und nach:

$$k' = -\frac{u_z \dfrac{[\Delta H]}{\Delta z}}{[H]^2 [H_2]} = -\frac{u_z \dfrac{\Delta c}{\Delta z}}{c^2 (C - c) (p \cdot 5{\cdot}5 \cdot 10^{-10})^2}$$

berechnet. Die beiden Konstanten k und k' unterscheiden sich dadurch, dass bei der ersten Atome und Moleküle beim Dreierstoss in gleicher Weise wirksam sind, während bei der zweiten nur die Moleküle als wirksam angesehen werden. Die berechneten Werte sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt, die Konzentrationen in der Tabelle sind in Atomprozent angegeben, die Konstanten selbst sind für Konzentrationen in Mol/cm³ berechnet, sie haben also die Dimension $cm^{-3}\,sec^{-1}$.

Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 5. Versuch 1. $p = 0{\cdot}7$ mm. $u_z = 3{\cdot}85$ m/sec^{-1}.

Δz	Δc	c	c^2	$C - c$	$k' \cdot 10^{-15}$	$k \cdot 10^{-15}$
30— 60	40·0 — 30·0 = 10·0	35·0	1225	65·0	10·8	7·0
60— 90	30·0 — 24·0 = 6·0	27·0	729	73·0	9·8	7·2
90—120	24·0 — 20·0 = 4·0	22·0	484	78·0	9·2	7·1
120—150	20·0 — 17·0 = 3·0	18·5	342	81·5	9·3	7·6
150—180	17·0 — 14·5 = 2·5	15·8	250	84·2	10·2	8·6
180—210	14·5 — 13·0 = 1·5	13·8	190	86·2	8·0	6·9
210—240	13·0 — 11·5 = 1·5	12·3	151	87·7	9·8	8·6
					Mittel: 9·6	7·5

Tabelle 6. Versuch 2. $p = 0{\cdot}55$ mm. $u_z = 4{\cdot}00$ m/sec^{-1}.

Δz	Δc	c	c^2	$C - c$	$k' \cdot 10^{-15}$	$k \cdot 10^{-15}$
30— 60	59·0 — 51·0 = 8·0	55·0	3040	45·0	8·5	3·8
60— 90	51·0 — 44·0 = 7·0	47·5	2260	52·5	8·4	4·5
90—120	44·0 — 38·0 = 6·0	41·0	1680	59·0	8·7	5·2
120—150	38·0 — 33·5 = 4·5	37·0	1370	63·0	7·5	4·8
150—180	33·5 — 30·0 = 3·5	31·7	1010	68·3	7·4	5·1
180—210	30·0 — 27·0 = 3·0	28·5	810	71·5	7·3	5·3
210—240	27·0 — 24·5 = 2·5	25·6	655	74·4	7·4	5·5
					Mittel: 7·9	

Tabelle 7. Versuch 3 und 4. $p = 0{\cdot}35$ mm. $u_z = 4{\cdot}00$ m/sec^{-1}.

Δz	Δc	c	c^2	$C - c$	$k' \cdot 10^{-15}$	$k \cdot 10^{-15}$
30— 60	48·0 — 44·5 = 3·5	46·2	2140	53·8	8·2	4·2
60— 90	44·5 — 42·0 = 2·5	43·2	1870	56·8	7·7	4·3
90—120	42·0 — 39·0 = 3·0	40·5	1650	59·5	10·8	6·4
120—150	39·0 — 36·5 = 2·5	37·7	1420	62·3	8·3	5·7
150—180	36·5 — 34·0 = 2·5	35·2	1240	64·8	10·5	6·8
180—210	34·0 — 32·0 = 2·0	33·0	1090	67·0	9·7	6·6
210—240	32·0 — 30·2 = 1·8	31·0	961	69·0	9·6	6·8
					Mittel: 9·2	

Tabelle 8. Versuch 5 und 6. $p = 0{\cdot}35$ mm. $u_z = 4{\cdot}00$ m/sec^{-1}.

Δz	Δc	c	c^2	$C - c$	$k' \cdot 10^{-15}$	$k \cdot 10^{-15}$
30— 60	82·5 — 79·5 = 3·0	81·0	6560	19·0	9·5	1·9
60— 90	79·5 — 76·0 = 3·5	77·7	6037	22·3	10·2	2·3
90—120	76·0 — 73·0 = 3·0	74·5	5550	25·5	8·2	2·1
120—150	73·0 — 69·0 = 4·0	71·0	5041	29·0	10·7	3·1
150—180	69·0 — 65·0 = 4·0	67·0	4489	33·0	10·5	3·5
180—210	65·0 — 61·0 = 4·0	63·0	3969	37·0	10·8	4·0
					Mittel: 10·0	

Tabelle 9. Versuch 7 und 8. $p = 0{\cdot}35$ mm. $u_z = 3{\cdot}75$ m/sec^{-1}.

Δz	Δc	c	c^2	$C - c$	$k' \cdot 10^{-15}$	$k \cdot 10^{-15}$
30—60	77·0 — 72·5 = 4·5	74·7	5600	25·3	9·1	2·3
60—90	72·5 — 68·5 = 4·0	70·5	4980	29·5	8·0	2·4
90—120	68·5 — 64·0 = 4·5	66·2	4410	33·8	10·5	4·0
120—150	64·0 — 60·0 = 4·0	62·0	3850	38·0	8·6	3·3
150—180	60·0 — 56·0 = 4·0	58·0	3370	42·0	8·8	3·7
180—210	56·0 — 52·0 = 4·0	54·0	2926	46·0	10·1	4·6
210—240	52·0 — 48·0 = 4·0	50·0	2500	50·0	(11·2)	(5·6)
					Mittel: 9·2	

Die Versuche beim höchsten Druck ($p = 0{\cdot}7$ mm) ergeben sowohl für k wie für k' Werte, die innerhalb der Fehlergrenze von 30 % konstant sind. Da unsere angegebene Fehlergrenze für die Konzentrationsmessung ± 5 % abs. war, lässt sich, da die Konzentration quadratisch in die Berechnung der Konstante eingeht, eine grössere Genauigkeit auch nicht erwarten. Die Konstante k hat hier nur die Andeutung eines Ganges. Die Molekülkonzentration ändert sich im Lauf der Versuche im Mittel nur von 65 auf 85 %, d. h. nur um 30 % ihres Anfangswertes. Gegenüber dieser kleinen Änderung ist aber wegen der begrenzten Genauigkeit unserer Versuche die Konstante noch wenig empfindlich. Die absoluten Werte der Konstanten sind

$$k = 7{\cdot}6 \cdot 10^{15}, \quad k' = 9{\cdot}6 \cdot 10^{15}.$$

Die Versuche bei 0·5 mm Druck liefern einen konstanten Wert nur für k'. Die Konstante k zeigt hingegen einen deutlichen Gang, sie wächst mit zunehmender Molekülkonzentration an. Hier ändert sich die Molekülkonzentration bereits von 42 bis 62 % also um 50 %. Die Konstante ist $k' = 7{\cdot}9 \cdot 10^{15}$. Schliesslich betrachten wir die Versuche beim niedrigsten Druck von 0·35 mm und kleiner Atomkonzentration. Hier ergibt sich für k' wieder ein Wert von $k' = 9{\cdot}2 \cdot 10^{15}$. k hat bereits einen merklichen Gang. Bei hohen Atomkonzentrationen ($p = 0{\cdot}35$ mm) ändert sich die Molekülkonzentration von 20 auf 40 %,

also im ganzen um 100%. Demgemäss weist k wieder einen sehr deutlichen Gang auf. Die Mittelwerte der Konstanten k' liegen zwischen

$$9{\cdot}2 \text{ und } 10{\cdot}0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}.$$

Die Konstanz von k' und der Gang von k sind besonders überzeugend ersichtlich, wenn man die unabhängigen Messergebnisse in Tabelle 9 und 7 aneinander anschliessend betrachtet. Während sich hier die Atomkonzentration von 80 bis 30% ändert und k von 2·3 bis 6·8 mit zunehmender Molekülkonzentration ansteigt, ist k' frei von jedem Gang und innerhalb der Messgenauigkeit konstant.

Fassen wir die Ergebnisse aus sämtlichen Messungen zusammen, so kommen wir zu folgenden Resultaten:

1. Unter der Voraussetzung, dass die Wand unwirksam ist, erfüllen die Messungen die Dreierstossformel und liefern nur dann eine Rekombinationskonstante, wenn man annimmt, dass als dritter Partner beim Dreierstoss ein Molekül erheblich wirksamer ist als ein Atom. Unsere Versuche sprechen also gegen das Ergebnis von Senftleben und Riechemeier, dass die Dreierstossreaktion mit einem Atom als drittem Partner mit dem vierfachen Stossdurchmesser verläuft.

2. Die Geschwindigkeitskonstante hat für alle untersuchten Drucke (0·35—0·7 mm) innerhalb der Messgenauigkeit den gleichen Wert. Eine Verkleinerung der Konstanten bei höherem Druck ist nicht zu erkennen. Hierin erblicken wir einen Hinweis, dass die Wandreaktion praktisch ausgeschaltet war und tatsächlich die homogene Reaktion gemessen worden ist. Eine Wandreaktion, die man sich in erster Linie als Adsorption von Wasserstoffatomen denken könnte, sollte monomolekular verlaufen. Es spricht daher auch der gefundene trimolekulare Verlauf gegen die Annahme einer merklichen Wandreaktion. Schliesslich sei auch noch an die erwähnten Versuche über die Wandwirkung erinnert, die deutlich zeigen, wie die Wandwirkung in den Vordergrund tritt, wenn die Wand nicht vergiftet ist.

3. Der Vergleich des Absolutwertes unserer gemessenen Konstanten mit der aus gaskinetischen Daten berechneten Konstanten zeigt, dass die erstere etwas grösser ausfällt. Es ist die Zahl der Dreierstösse pro Kubikzentimeter und Sekunde

$$Z = 16 N_L^3 RT \frac{\pi}{\sqrt{2}\, M} d_A^2 \, d_M^2 \tau [H]^2 [H_2].$$

Daraus folgt für

$$k' = 16 N_L^2 R T \frac{\pi}{\sqrt{2}\, M} d_A^2 d_M^2 \tau .$$

Hierin bedeutet N_L die LOSCHMIDTsche Zahl, R die Gaskonstante, T die Temperatur (300° abs.) und M das Atomgewicht des Wasserstoffatoms, $M = 1$ g. Der theoretische Wert von k' hängt nun wesentlich von der Wahl der Werte für den Durchmesser d_A des Atoms und dem des Moleküls d_M beim Stossprozess und von der mittleren Stosszeit τ ab. Nimmt man die gastheoretischen Werte, die den kleinsten Wert der Konstanten liefern $d_A = 1{\cdot}05 \cdot 10^{-8}$ cm und $d_M = 2{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$ cm und, wie üblich, $\tau = 10^{-13}$ sec, so erhält man

$$k' = 2{\cdot}1 \cdot 10^{15}\,\mathrm{cm^{-3}\,sec^{-1}}$$

und unser experimentell gefundener Wert ist also 4·4mal so gross wie der in der angegebenen Weise berechnete.

Man kann aber zeigen, dass der Wert für d_A sicherlich zu klein gewählt ist, da es sich bei dem zugehörigen Prozess um die Wechselwirkung der homöopolaren Valenz handelt. Auf die ausführliche Diskussion dieser Dinge soll wegen des beschränkten Raumes hier nicht eingegangen werden. Sie erfolgt in Kürze an anderer Stelle im Zusammenhang mit den bisherigen experimentellen Erfahrungen und theoretischen Überlegungen über derartige Stossprozesse.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Mai 1931.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. M. Bodenstein, möchte ich für freundliches Zurverfügungstellen des Institutmaterials und für förderndes Interesse meinen ergebensten Dank aussprechen. Herrn Privatdozenten Dr. Steiner danke ich für wertvolle Anregung zu dieser Arbeit und tätige Hilfe bei ihrer Ausführung ganz besonders herzlich.

Lebenslauf.

Am 8. November 1906 wurde ich als zweiter Sohn des Chemikers und Fabrikanten Dr. phil. Gustav Wicke und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Vasel, zu Berlin-Tempelhof geboren. Von Ostern 1913 bis Ostern 1925 besuchte ich das Realgymnasium zu Berlin-Tempelhof, wo ich das Reifezeugnis ablegte. Anschließend begann ich mein Studium in Erlangen, wo ich mich der anorganischen und physikalischen Chemie widmete.

Darauf habe ich ein halbes Jahr im Laboratorium einer Farbenfabrik über Forschungs- und Untersuchungsmethoden gearbeitet.

Im November 1927 legte ich in Erlangen das erste Verbandsexamen ab und studierte anschließend in Göttingen weiter, wo ich im November 1928 mein zweites Verbandsexamen bestand. Meine Promotionsarbeit fertigte ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom Januar 1929 bis Februar 1931 unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. Steiner an.

Ich hörte die Vorlesungen folgender Herren: in Erlangen: Busch, Gudden, Henrich, Scheibe, Scholder; in Göttingen: Kögl, Pohl, Tammen, Kötz, Windaus; in Berlin: Bodenstein, Freundlich, Nernst, Köhler.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig